

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 180 749
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85112040.2

(22) Anmelddatum: 23.09.85

(51) Int. Cl.⁴: C 08 G 18/66

B 29 C 33/62, C 08 J 9/00
C 08 K 5/10

(30) Priorität: 03.10.84 DE 3436163

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.05.86 Patentblatt 86/20

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Weber, Christian, Dr.
Paul-Klee-Strasse 68A
D-5090 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: König, Klaus, Dr.
Heymannstrasse 50
D-5090 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: Schmidt, Manfred, Dr.
Zeisigstrasse 5
D-4047 Dormagen(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Formkörpern.

(57) Ein neues Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls mikrozellulären, elastomeren Formkörpern mit selbsttrennenden Eigenschaften durch Umsetzung in geschlossenen Formen eines Reaktionsgemisches aus organischen Polyisocyanaten und Lösungen von Kettenverlängerungsmitteln des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 in höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen des Molekulargewichtsbereichs von 1800 bis 12 000 unter Mitverwendung von Katalysatoren, inneren Formtrennmitteln und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, wobei man als innere Formtrennmittel Estergruppen aufweisende Kondensationsprodukte des Molekulargewichtsbereichs 900 bis 4500, einer Säurezahl von unter 5 und einer Hydroxylzahl von 12,5 bis 125 aus 3 bis 15 Mol Rizinolsäure und einem Mol eines ein- oder mehrwertigen Alkohols des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 400 oder insgesamt einem Mol eines Gemisches mehrerer derartiger Alkohole verwendet.

EP 0 180 749 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Wr/by-c

Verfahren zur Herstellung von Formkörpern

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls mikrozellularen, elastomeren Polyurethan-Formkörpern mit geschlossener Oberflächenschicht einer mittleren Dichte von 0,8 bis 5 1,4 g/cm³, wobei bestimmte Kondensationsprodukte der Rizinolsäure als innere Formtrennmittel mitverwendet werden.

Die Herstellung von Formkörpern auf Polyurethanbasis mit selbsttrennenden Eigenschaften unter Mitverwendung 10 von sogenannten inneren Trennmitteln ist bereits bekannt (vgl. z.B. US-PS 3 726 952, US-PS 4 033 912, US-PS 4 024 090, US-PS 4 058 492, US-PS 4 098 731, DE-OS 2 121 670, DE-OS 2 427 273 oder DE-OS 3 012 126).

Die in diesen Vorveröffentlichungen beschriebenen Trennmittel eignen sich insbesondere gut zur Herstellung von harten Formschaumstoffen auf Polyurethanbasis mit einer geschlossenen Außenhaut, d.h. sie verleihen diesen Formkörpern gute bis sehr gute selbsttrennende Eigenschaften. 15

Diese Aussage gilt jedoch nicht uneingeschränkt für die Herstellung von mikrozellularen, elastomeren Formkörpern auf Polyurethanbasis einer hohen Dichte. Derartige Formkörper werden im allgemeinen nach der Reaktionsspritzgußtechnik unter Verwendung von hochaktiven Katalysatoren enthaltenden Reaktionsgemischen aus organischen Polyisocyanaten, höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen und Kettenverlängerungsmitteln hergestellt (vgl. z.B. DE-AS 2 622 951). Bei der Herstellung derartiger spezieller, elastomerer Formkörper stellt sich nach wie vor das ungelöste Problem, wie den Formkörpern zufriedenstellende selbsttrennende Eigenschaften verliehen werden könnten.

Es war somit die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, solche speziellen inneren Trennmittel aufzufinden, die auch zur Herstellung von gegebenenfalls mikrozellularen, elastomeren Formkörpern mit selbsttrennenden Eigenschaften der nachstehend näher beschriebenen Art in Serienproduktion geeignet sind.

Diese Aufgabe konnte mit dem nachstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden, bei welchem bestimmte Kondensationsprodukte der Rizinolsäure mit ein- und/oder mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise mit gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen als innere Trennmittel eingesetzt werden.

Die besonders gute Eignung der nachstehend näher beschriebenen erfindungswesentlichen Trennmittel für das

erfindungsgemäße Verfahren ist auch im Hinblick auf den nächstliegenden Stand der Technik, wie er sich aus DE-OS 2 121 670 (= GB-PS 1 365 215) bzw. aus DE-OS 2 404 310 (= US-PS 4 058 492) ergibt, überraschend.

In der DE-OS 2 121 670 werden bestimmte binäre oder ternäre Gemische als Trennmittel bei der Herstellung von vorzugsweise harten Formschaumstoffen beschrieben, wobei als Trennmittelkomponente in den besagten Gemischen u.a. auch Hydroxylgruppen aufweisende Ester von Monocarbonsäuren zum Einsatz gelangen können.
Als Aufbaukomponenten für diese Ester werden einerseits insbesondere langkettige Fett- und Ölsäuren und andererseits die unterschiedlichsten Alkohole u.a. auch einfache Alkandiole wie Ethylenglykol oder Hexandiol genannt. In der langen Aufzählung der geeigneten Fett- bzw. Ölsäuren findet sich auch Rizinolsäure. Die erfindungsgemäße Lösung der genannten erfindungsgemäßen Aufgabe muß jedoch auch im Hinblick auf diese Offenbarung als überraschend angesehen werden, da (i) die Herstellung der speziellen erfindungsgemäßen, elastomeren Formkörper einer hohen Dichte in dieser Vorveröffentlichung nicht angesprochen wird, da (ii) die genannten Ester nur als Einzelkomponente in binären bzw. ternären Trennmittelsystemen eingesetzt werden sollen, und da (iii) im Falle der Rizinolsäure ausdrücklich darauf hingewiesen wird, daß die Mitverwendung eines Alkohols bei der Herstellung des Estergruppen aufweisenden Kondensationsprodukts nicht er-

forderlich ist, so daß der Leser der Vorveröffentlichung nicht auf den Gedanken kommen kann, aus der Fülle der in dieser Vorveröffentlichung beschriebenen Trennmittel bzw. Trennmittelkomponenten Kondensationsprodukte der Rizinol-

5 säure mit Alkoholen der nachstehend näher beschriebenen Art auszuwählen, um diese als alleiniges Trennmittel bei der Herstellung von ganz speziellen, elastomeren Formkörpern einer hohen Dichte einzusetzen.

Die DE-OS 2 404 310 empfiehlt die Verwendung von freie

10 Carboxylgruppen aufweisenden Umsetzungsprodukten der Rizinolsäure mit langketigen Fettsäuren u.a. von freie Carboxylgruppen aufweisenden Polyrizinolsäuren wie sie durch Selbstkondensation von Rizinolsäure erhalten werden können, als innere Trennmittel bei der

15 Herstellung von Formschaumstoffen der unterschiedlichsten Art. Diese Carboxylgruppen aufweisenden Trennmittel sind jedoch für hochaktive Systeme wie sie nach der Reaktions-spritzgußtechnik verarbeitet und zur Herstellung von elastomeren Formteilen einer hohen Dichte verwendet wer-

20 den, nur bedingt geeignet, da sie die empfindliche Kata-lyse dieser Systeme stören. So können zwar mit den Trennmitteln dieser Vorveröffentlichung auch elastische Form-schaumstoffe einer hohen Dichte mit guten selbsttrennenden Eigenschaften hergestellt werden, jedoch zeigt sich der

25 Nachteil der Trennmittel in dem Umstand, daß bei der Serienproduktion derartiger Formkörper die Formen-innenwände in kurzen zeitlichen Abständen gereinigt werden müssen, da andernfalls die selbsttrennenden Eigen-schaften schon nach wenigen Reaktionszyklen verschwinden.

Dies liegt offensichtlich daran, daß die Formkörper an der Oberfläche innerhalb der erforderlichen kurzen Reaktionszeiten nicht vollständig ausreagieren, so daß sich an der Forminnenwand bereits nach wenigen Reaktionsszyklen Verunreinigungen bilden, die die Trennwirkung der an sich guten Trennmittel alsbald aufheben.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls mikrozellularen elastomeren Formkörpern einer mittleren Dichte von 0,8 bis 10 1,4 g/cm³ und einer geschlossenen Oberflächenschicht mit selbsttrennenden Eigenschaften durch Umsetzung in geschlossenen Formen eines Reaktionsgemisches aus

- a) organischen Polyisocyanaten und
- b) Lösungen von

15 b1) Kettenverlängerungsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400, (ii) aromatischen Diaminen des Molekulargewichtsbereichs 108 bis 400 und (iii) beliebigen Gemischen der unter (i) und (ii) genannten Verbindungen, in

20 b2) Polyhydroxylverbindungen eines mittleren Molekulargewichts von 1800 bis 12000 und einer mittleren Hydroxylfunktionalität

25

von 2 bis 3, wobei als Komponente b2) auch
Gemische verschiedener Polyhydroxylverbin-
dungen zum Einsatz gelangen können, in
denen einzelne Komponenten ein über 400
5 und unter 1800 liegendes Molekulargewicht
und/oder eine über 3 liegende Hydroxyl-
funktionalität aufweisen können,

unter Mitverwendung von

c) Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditions-
10 reaktion,

d) inneren Formtrennmitteln

und gegebenenfalls

e) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß man als innere Trenn-
15 mittel d) Estergruppen aufweisende Kondensations-
produkte eines osmometrisch bestimmmbaren mittleren
Molekulargewichts von 900 bis 4500, einer Säure-
zahl von unter 5 und einer Hydroxylzahl von 12,5
bis 125 aus 3 bis 15 Mol Rizinolsäure und einem
20 Mol eines ein- oder mehrwertigen Alkohols des Mole-
kulargewichtsbereichs 32 bis 400 oder insgesamt
einem Mol eines Gemisches mehrerer derartiger
Alkohole in einer Menge von 0,3 bis 30 Gew.-%
der Kondensationsprodukte, bezogen auf die Gesamt-
25 menge des Reaktionsgemisches, verwendet.

Ausgangsmaterialien a) für das erfindungsgemäße Verfahren sind beliebige organische Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in der DE-PS 2 404 310, Kolonne 3, Zeile 39 bis Kolonne 4, Zeile 56 beispielhaft offenbart sind. Bevorzugt werden beim erfindungsgemäßen Verfahren organische Polyisocyanate mit ausschließlich aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen einer (mittleren) NCO-Funktionalität von 2 bis 2,3 eingesetzt. Zu den besonders bevorzugten Polyisocyanaten gehören bei Raumtemperatur flüssige Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische der Diphenylmethan-Reihe, d.h. bei Raumtemperatur flüssige Gemische von 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls höherfunktionellen Homologen dieser Diisocyanate, bei Raumtemperatur flüssige, Carbodiimid- bzw. Uretonimin-modifizierte Derivate dieser Diisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische, bei Raumtemperatur flüssige Urethan-modifizierte Derivate dieser Diisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische insbesondere solche der in DE-OS 2 624 526 beschriebenen Art und bei Raumtemperatur flüssige Umsetzungsprodukte von 1 Mol 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit 0,05 bis 0,3 Mol eines oder mehrerer niedermolekularer Diole oder Triole, vorzugsweise Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis zu 700, wie sie beispielsweise gemäß DE-OS 1 618 380 zugänglich sind.

Bei der Komponente b1) handelt es sich um Kettenverlängerungsmittel der an sich bekannten Art, d.h. um (i) gegebenenfalls Ethergruppen aufweisende Alkandiole eines Molekulargewichts von 62 bis 400, (ii) aromatische Diamine des Molekulargewichts 108 bis 400 bzw. um

(iii) beliebige Gemische derartiger Kettenverlängerungsmittel.

Gut geeignete Kettenverlängerungsmittel (i) sind beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Dihydroxypropan, 1,3-Dihydroxypropan, 1,4-Dihydroxybutan, 1,6-Dihydroxyhexan, 1,8-Dihydroxyoctan, Neopentylglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Dibutylenglykol, Tripropylenglykol oder beliebige Gemische derartiger Diole.

10 Geeignete Kettenverlängerungsmittel (ii) sind beliebige, vorzugsweise primäre Aminogruppen aufweisende aromatische Diamine des Molekulargewichtsbereichs 108 bis 400, d.h. Diamine, die ausschließlich aromatisch gebundene, vorzugsweise primäre Aminogruppen aufweisen.

15 Beispiele derartiger Diamine sind 1,4-Diamino-benzol, 2,4-Diaminotoluol, 2,4'- und/oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan oder 4,4'-Diaminodiphenyl-propan-(2,2), bzw. beliebige Gemische derartiger Diamine.

20 Bei den bevorzugten, beim erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden, Diaminen handelt es sich jedoch um solche, die zumindest in jeweils einer ortho-Stellung zu den Aminogruppen einen Alkylsubstituenten aufweisen, insbesondere um solche, die in ortho-Stellung zu der ersten Aminogruppe mindestens einen Alkylsubstituenten und in ortho-Stellung zur zweiten Aminogruppe zwei Alkylsubstituenten mit jeweils 1 bis 4, vorzugsweise

25

1 bis 3 Kohlenstoffatomen, aufweisen, besonders bevorzugt um solche, die in jeweils mindestens einer ortho-Stellung zu den Aminogruppen einen Ethyl-, n-Propyl- und/oder iso-Propyl-Substituenten und gegebenenfalls in weiteren ortho-
5 Stellungen zu den Aminogruppen Methylsubstituenten aufweisen.

Beispiele für bevorzugte bzw. besonders bevorzugte Diamine sind 2,4-Diaminomesitylen, 1,3,5-Triethyl-2,4-diaminobenzol, 1,3,5-Triisopropyl-2,4-diaminobenzol,
10 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol, 1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol, 4,6-Dimethyl-2-ethyl-1,3-diaminobenzol, 3,5,3',5'-Tetraethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 3,5,3',5'-Tetraisopropyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 3,5-Diethyl-3',5'-diisopropyl-4,4'-
15 diaminodiphenylmethan, 1,3-Dimethyl-5-tert.-butyl-4,6-diamino-benzol oder 1,3-Dimethyl-5-tert.-butyl-2,6-diamino-benzol oder beliebige Gemische derartiger Diamine. Besonders bevorzugt sind 1-Methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzol und dessen technische Gemische mit
20 1-Methyl-3,5-diethyl-2,6-diaminobenzol.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen die unter (ii) beispielhaft genannten Diamine, insbesondere die als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt bezeichneten Diamine als
25 alleinige Komponente b1) zum Einsatz.

Bei der Komponente b2) handelt es sich um organische Polyhydroxylverbindungen eines aus der Funktionalität

und dem Hydroxylgruppengehalt errechenbaren mittleren Molekulargewichts von 1800 bis 12000, vorzugsweise 3000 bis 7000 und einer mittleren Hydroxylfunktionalität von 2 bis 3, vorzugsweise 3. Oftmals werden als Komponente

5 b2) Gemische verschiedener Polyhydroxylverbindungen eingesetzt, wobei es auch denkbar ist, daß einzelne Komponenten derartiger Gemische ein über 400 und unter 1800 liegendes Molekulargewicht und/oder eine über 3 liegende Hydroxylfunktionalität aufweisen.

10 Geeignete Polyhydroxylverbindungen der genannten Art sind insbesondere die aus der Polyurethanchemie bekannten Polyester- und vorzugsweise Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise in US-PS 4 218 543, Kolonne 7, Zeile 29 bis Kolonne 8, Zeile 55 beispielhaft genannt sind.

15 Als Reaktionspartner für die Polyisocyanatkomponente a) dient die "Polyolkomponente" b), die ihrerseits eine Lösung der Kettenverlängerungsmittel b1) in den höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen b2) darstellt. Die Komponente b1) wird hierbei in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Komponente b2) in dieser gelöst, bzw. mit dieser zu einem bei Raumtemperatur flüssigen Gemisch vereinigt.

20 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es unerlässlich, als Komponente c) die üblichen Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion mitzuverwenden.

Zu den bevorzugten Katalysatoren gehören die an sich bekannten Zinnkatalysatoren wie z.B. Zinn(II)-salze von Carbonsäuren wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die

5 Dialkyl-zinnsalze von Carbonsäuren, wie z.B. Dibutylzinn-diacetat, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-maleat oder Dioctylzinn-diacetat allein oder als Komplex mit Amidinen wie 2,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin oder 2-Methyl-3-cyclohexyl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin,

10 Aminopyridinen bzw. -pyrimidinen sowie Hydrazino-pyridinen bzw. -pyrimidinen. Synergistisch wirkende Katalysatorkombinationen dieser Art werden z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 24 34 185, 26 01 082 und 26 03 834 beschrieben. Als mit-

15 zuverwendende Katalysatoren kommen auch tertiäre Amine der an sich bekannten Art in Frage, z.B. Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N-Cocomorpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin, 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethyl-

20 aminoethylpiperazin, N,N-Dimethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N-Diethylbenzylamin, Pentamethyldiethylentriamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandiamin, N,N-Dimethyl-β-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol und 2-Methyl-

25 imidazol. Bevorzugter Katalysator dieses Typs ist das 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan. Weitere Beispiele von erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren sowie Einzelheiten über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben

30 von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 96 bis 102 beschrieben.

Die Katalysatoren werden in der Regel in einer Menge von 0,001 bis 10, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Komponente b2) eingesetzt und bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise in 5 dieser zusammen mit der Komponente b1) gelöst.

Bei der erfindungswesentlichen Komponente d) handelt es sich um Estergruppen aufweisende Umsetzungsprodukte aus 3 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10 Mol Rizinolsäure mit 1 Mol eines ein- oder mehrwertigen Alkohols des Mole- 10 kulargewichts 32 bis 400, vorzugsweise 62 bis 400 oder mit insgesamt einem Mol eines Gemisches mehrerer der- artiger Alkohole. Die Estergruppen aufweisenden Um- setzungsprodukte weisen ein osmometrisch bestimmmbares Molekulargewicht von 900 bis 4500, eine Säurezahl von 15 unter 5, vorzugsweise von unter 3 und eine Hydroxylzahl von 12,5 bis 125, vorzugsweise 20 bis 75 auf und stellen im allgemeinen bei 25°C ölige Flüssigkeiten einer Vis- kosität von 200 bis 3000 mPa.s dar.

Zur Herstellung der erfindungswesentlichen Trennmittel d) 20 können beliebige Alkohole des obengenannten Molekulargewichtsbereichs, d.h. beliebige derartige Alkanole oder Cycloalkanole, die gegebenenfalls Ethergruppen aufweisen, eingesetzt werden. Beispiele sind Methanol, Ethanol, n-Hexanol, n-Dodecanol, n-Octadecanol, die oben unter b1) 25 (i) beispielhaft genannten, gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiole, Cyclohexanol, 1,4-Dihydroxy- cyclohexan, Glycerin oder Trimethylolpropan. Beliebige Gemische derartiger Alkohole können ebenfalls eingesetzt werden. Vorzugsweise werden jedoch als Alkoholkomponente

bei der Herstellung der Trennmittel gegebenenfalls Ethergruppen aufweisende Alkandiole des Molekulargewichtsreichs 62 bis 400 der oben unter b1) (i) beispielhaft genannten Art eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Dihydroxypropan, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 2,3-Dihydroxybutan, Neopentylglykol, 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 1,8-Dihydroxyoctan und ganz besonders bevorzugt 1,6-Dihydroxyhexan als Alkoholkomponente bei der Herstellung der Trennmittel eingesetzt.

Die Herstellung der erfindungswesentlichen Trennmittel d) aus den beispielhaft genannten Ausgangsmaterialien erfolgt durch an sich bekannte Veresterungsreaktionen, beispielsweise durch Erhitzen der Ausgangsmaterialien in Gegenwart von katalytischen Mengen einer Lewis- oder Brönsted-Säure wie z.B. Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, sauren Ionenaustauschern, Zinndichlorid oder Titantetrabutylat bei einem Druck von ca. 1000 bis 0,1 mbar auf Temperaturen von bis zu 220°C, vorzugsweise bis zu 180°C unter gleichzeitiger Entfernung des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers. Die Herstellung der Trennmittel kann selbstverständlich ebensogut nach dem Azeotrop-Verfahren in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie z.B. Toluol als Schleppmittel oder nach dem Träger-gas-Verfahren, d.h. durch Austreiben des entstehenden Wassers mit einem inerten Gas wie z.B. Stickstoff oder Kohlendioxid erfolgen.

Die erfindungswesentlichen Trennmittel d) können sowohl der Polyisocyanatkomponente a) als auch der Polyolkomponente b) einverleibt werden. Hierbei kann man auch so vorgehen, daß man die Trennmittel der Polyisocyanat-

5 komponente a) bei erhöhten Temperaturen von beispielsweise 30 bis 100°C hinzufügt, so daß die Trennmittel mit einem Teil des Polyisocyanats unter Urethanbildung abreagieren. Da die Hydroxylgruppen aufweisenden Trennmittel ohnehin während der Herstellung der Formkörper

10 mit einem Teil der Polyisocyanatkomponente im Sinne einer Additionsreaktion reagieren und somit letztendlich in dem Formkörper in chemisch eingebauter Form vorliegen, läuft diese zuletzt genannte Variante auf das praktisch gleiche Endergebnis hinaus.

15 Die erfindungswesentlichen Trennmittel d) werden im allgemeinen in einer Menge von 0,3 bis 30, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, eingesetzt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens
20 können gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzmittel e) mitverwendet werden. Hierzu gehören beispielsweise:

- Treibmittel wie z.B. Wasser und/oder leicht flüchtige organische Substanzen wie z.B. Aceton, Ethylacetat, Methylenchlorid, Chloroform, Butan oder insbesondere

25 Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe wie Monofluortrichlormethan, Chlordifluormethan und/oder Dichlordinfluormethan;

- oberflächenaktive Zusatzstoffe (Emulgatoren und Schaumstabilisatoren) wie z.B. die Natriumsalze von Rizinolsulfonaten oder auch von Fettsäuren oder Salze von Fettsäuren mit Aminen wie ölsaures Diethylamin oder
- 5 stearinsaures Diethanolamin, Alkali- oder Ammoniumsalze von Sulfonsäuren wie etwa von Dodecylbenzolsulfonsäure oder Dinaphthylmethansulfonsäure oder auch von Fettsäuren wie Rizinolsäure oder von polymeren Fettsäuren oder Schaumstabilisatoren der beispielsweise in der US-PS 2 764 565 beschriebenen Art;
- Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Polydimethylpolysiloxane;
- Pigmente, Farbstoffe oder Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher, fungistatisch oder bakteriostatisch wirkende Substanzen;
- 15 - Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß, Glasfasern oder Schlemmkreide.

Zu den gegebenenfalls mitzuverwendenden Hilfs- und Zusatzmitteln gehören jedoch auch beispielsweise niedermolekulare, höherfunktionelle Alkohole wie z.B. Glycerin, Trimethylolpropan oder Sorbit, die gegebenenfalls zwecks Erreichens einer evtl. erwünschten Verzweigung der Moleküle zusammen mit den Kettenverlängerungsmitteln

20 b1) mitverwendet werden.

25

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Menge der Polyisocyanatkomponente a) vorzugsweise so bemessen, daß im schaumfähigen Gemisch eine Isocyanat-Kennzahl von 70 bis 130, insbesondere 90 bis 5 110 vorliegt. Unter Isocyanat-Kennzahl versteht man hierbei den Quotienten aus Anzahl der Isocyanatgruppen und Anzahl der gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, multipliziert mit 100.

10 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird insbesondere nach der bekannten Reaktionsspritzgußtechnik (RSG- oder RIM-Verfahren) gearbeitet. Die Menge des in die Form eingebrachten, gegebenenfalls schaumfähigen Gemisches wird im übrigen so bemessen, 15 daß der Formkörper eine mittlere Gesamtdichte von 0,8 bis 1,4 g/cm³, vorzugsweise von 0,9 bis 1,2 g/cm³ aufweist. Insbesondere bei der Mitverwendung von mineralischen Füllstoffen können Formkörper mit einer über 1,2 g/cm³ liegenden Dichte resultieren. Die Form- 20 körper können nach einer Formstandzeit von 5 bis 90, - vorzugsweise 20 bis 60 Sekunden entformt werden.

Als Ausgangstemperatur des in die Form eingebrachten Gemisches wird eine Temperatur zwischen 10 und 50°C, vorzugsweise 20 bis 40°C, gewählt. Die Temperatur der 25 Form beträgt 40 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 70°C.

Aufgrund der Mitverwendung der erfindungswesentlichen Trennmittel d) gestattet das erfindungsgemäße Verfahren

erstmals die problemlose Serienproduktion von elastomeren, gegebenenfalls mikrozelluaren Formkörpern hoher Dichte, ohne das es erforderlich wäre, die verwendeten Formen in kurzen Zeitabständen zu

5 reinigen. Die ausgezeichneten selbsttrennenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte bleiben, wie aus den Ausführungsbeispielen ersichtlich, über mindestens 30 Reaktionszyklen erhalten.

10 Grundsätzlich ist es selbstverständlich möglich, bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens neben den erfindungswesentlichen Trennmitteln d) weitere Trennmittel der an sich bekannten Art mitzuverwenden. Hier seien insbesondere die handelsüblichen Metallsalze langkettiger Carbonsäuren, z.B. Zinkstearat, genannt.

15 Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte eignen sich insbesondere zur Herstellung von flexiblen Automobilstoßstangen, bzw. von flexiblen Karosserieelementen. Durch geeignete Variation der Ausgangsmaterialien, insbesondere bei geringem Anteil an Diaminkettenverlängerungsmitteln der unter b2) beispielhaft genannten Art können aber auch beispielsweise flexible Schuhsohlen mit gutem Abriebverhalten und ausgezeichneter mechanischer Festigkeit erhalten werden.

20

25 In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprozente.

A. Herstellung von erfindungsgemäßen Trennmitteln

Beispiel 1

In einem 500 l Kessel werden 303 kg Rizinolsäure (1017 Mol), 40 kg 1,6-Dihydroxyhexan (339 Mol) und 5 2,5 kg p-Toluolsulfonsäure vorgelegt und auf 180°C erhitzt. Das entstehende Wasser wird hierbei innerhalb von 4 h über eine Füllkörperkolonne bei Normaldruck abgenommen. Danach wird der Druck langsam auf 20 mbar reduziert und weiter Reaktionswasser abgenommen.

10 Innerhalb der nächsten 7,5 h destilliert so das gesamte Wasser ab (18,3 kg), welches durch etwas org. Bestandteile verunreinigt ist. Man hält den Ansatz noch 1 h bei 20 mbar und kühlte dann ab. Das entstandene, Estergruppen aufweisende Kondensationsprodukt kann als 15 solches als erfindungsgemäßes Trennmittel verwendet werden. Es handelt sich um eine Flüssigkeit der Viskosität (25°C) 630 mPa.s, einer Säurezahl von 2,5 und einer Hydroxylzahl von 74. Die Ausbeute liegt bei 321 kg (98 % der Theorie).

Beispiel 2

Entsprechend Beispiel 1 werden in einem 500 l Kessel 284 kg (953 Mol) Rizinolsäure, 16 kg (135,6 Mol) 1,6-Dihydroxyhexan und 15 g (50 ppm) Titantetrabutylat umgesetzt. Nach Abdestillation des Wassers erhält man 25 in 98,5 %iger Ausbeute ein erfindungsgemäßes Trennmittel mit folgenden Daten:

Säurezahl: 2,0

Hydroxylzahl: 35

Viskosität (25°C): 920 mPa.s

Beispiel 3

5 Entsprechend Beispiel 1 werden 298 kg (1000 Mol) Rizinolsäure, 10 kg (111,1 Mol) 1,4-Dihydroxybutan und 3 kg p-Toluolsulfonsäure umgesetzt und das entstehende Wasser abdestilliert. Das erhaltene erfundungsgemäße Trennmittel fällt in 96 %iger Ausbeute an und weist folgende
10 Daten auf:

Säurezahl: 3,1

Hydroxylzahl: 28

Viskosität (25°C): 1650 mPa.s

Beispiel 4

15 Entsprechend Beispiel 1 werden 640 g (3,3 Mol) Tetraethylenglykol und 6884 g (23,1 Mol) Rizinolsäure umgesetzt. Die Katalyse erfolgt mit 50 ppm Titantetra-butylat. Innerhalb von 20 h wird das entstehende Reaktionswasser abgenommen. Das resultierende erfundungsgemäße
20 Trennmittel fällt in 97 %iger Ausbeute an und weist folgende Daten auf:

Säurezahl: 2,3

Hydroxylzahl: 30

Viskosität (25°C): 990 mPa.s

Beispiel 5

Entsprechend Beispiel 4 werden 11,5 kg eines technischen Polyethylenglykols des mittleren Molekulargewichts 370 mit 64,7 kg Rizinolsäure in Gegenwart von 3 g Titan-tetrabutylat umgesetzt. Das in 97,5 %iger Ausbeute anfallende erfindungsgemäße Trennmittel weist folgende Daten auf:

Säurezahl: 2,8
Hydroxylzahl: 30,1
10 Viskosität (25°C): 1010 mPa.s

B. Verwendungsbeispiele

Die Verarbeitung der in den folgenden Verwendungsbeispielen beschriebenen Rezepturen erfolgt mit Hilfe der Reaktionsspritzgußtechnik oder englisch "reaction injection moulding" (RIM).

Polyolgemisch und Polyisocyanat wurden - gegebenenfalls in Abmischung mit dem die Entformung erleichternden Trennmittel - einem Hochdruckdosieraggregat zugeführt und nach intensiver Vermischung in einem zwangsgesteuerten Mischkopf in kürzester Zeit in ein Metallwerkzeug gedrückt.

Das Werkzeug - eine Schüsselform aus Werkzeugstahl - erlaubt die Herstellung eines Formteils der folgenden Abmessungen:

Außendurchmesser Boden	178 mm
Außendurchmesser Rand	186 mm
Wandstärke	4 mm
Formteilhöhe	68 mm
5 Konizität	3,50

Anguß: Quellanguß, mittig am Boden ($\phi = 10$ mm)

Bei Entformung der Schüssel sind an den Wandflächen starke Scherkräfte zu überwinden.

Die Wirksamkeit der inneren Trennmittel wurde bei Ent-
10 formung von Materialien unterschiedlicher Steifigkeit geprüft (Beispiele 6 bis 8 Biegemodul bei RT ca. 300 MPa, Beispiele 9 bis 11 Biegemodul ca. 175 MPa).

Beispiel 6 (Vergleich)

15 77,00 Gew.-Teile eines Polyethers der OH-Zahl 28, der durch Addition von Propylenoxid und anschließende Addition von Ethylenoxid an Trimethylolpropan erhalten wurde (Gewichtsverhältnis PO:EO = 83 : 17),

20 23,00 Gew.-Teile einer Mischung aus 65 Gew.-Teilen 1-Methyl-3,5-diethylphenyldiamin-(2,4) und 35 Teilen 1-Methyl-3,5-diethylphenyldiamin-(2,6) 0,10 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat und 0,10 Gew.-Teile 1,4-Diazabicyclo-(2.2.2)-octan

25 werden zu einer Polyolkomponente vereinigt und mit

57,00 Gew.-Teilen eines Polyisocyanats verarbeitet, das
einen NCO-Gehalt von 24,5 % aufweist und durch Umsetzung
eines Gemisches aus a) 90 Gew.-Teilen 4,4'-Diphenyl-
methandiisocyanat, das 5 bis 10 % 2,4'-Isomeres ent-
hält, und b) 10 Gew.-Teilen oligomerem Polypheyl-
polymethylenpolyisocyanat mit einem technischen Poly-
propylenglykol des mittleren Molekulargewichts 224
erhalten worden ist.

Die Temperatur der Rohstoffe beträgt 35°C, die Temperatur
10 des Werkzeugs 60°C. Die Formstandzeit wird auf 20 sec
und die Taktzeit auf 60 sec eingestellt. Die Werkzeug-
oberfläche wird vor Herstellung des ersten Formteils
mit einem handelsüblichen Trennmittel (Fluoricon 36-134,
Hersteller Acmos¹⁾) behandelt. Es können 8 Formteile ent-
15 formt werden, weitere Entformungen führen zur Zer-
störung des Formteils.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

77,00 Gew.-Teile eines Polyethers der OH-Zahl 28 gemäß
Beispiel 6,
20 23,00 Gew.-Teile der Diaminmischung gemäß Beispiel 6,
0,10 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat,
0,10 Gew.-Teile 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und
7,50 Gew.-Teile des inneren Trennmittels gemäß Bei-
spiel 2
25 werden zu einer Polyolkomponente vereinigt und mit

1) Acmos Chemische Fabrik Tietjen & Co.
2800 Bremen 1, Postfach 833

53,00 Gew.-Teilen des Polyisocyanats aus Beispiel 6
nach dem RSG-Verfahren verarbeitet.

Die Verarbeitungsbedingungen werden wie in Beispiel 6 gewählt.

5 Es können mühelos 25 Formteile entformt werden, der Aufbau einer störenden Schicht auf der Werkzeugoberfläche wird nicht beobachtet.

Beispiel 8 (Vergleich)

77,00 Gew.-Teile eines Polyethers der OH-Zahl 28 gemäß
10 Beispiel 6,
23,00 Gew.-Teile des Diamingemischs gemäß Beispiel 6,
0,10 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat
0,10 Gew.-Teile 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und
15 7,50 Gew.-Teile eines Esters (DE-OS 21 21 670) aus
1 Mol Adipinsäure, 6 Mol Ölsäure und 3 Mol
Pentaerythrit (Hydroxylzahl ca. 50)

werden zu einer Polyolkomponente vereinigt und mit
53,00 Gew.-Teilen des Polyisocyanats aus Beispiel 6
verarbeitet. Die Verarbeitungsbedingungen werden wie
20 in Beispiel 6 eingestellt.

Es können nur 8 Formteile entformt werden, weitere Entformungen führen zu Zerstörungen des Formteils.

Beispiel 9 (Vergleich)

81,80 Gew.-Teile eines Polyethers der OH-Zahl 28 gemäß

Beispiel 6,

18,00 Gew.-Teile der Diaminmischung gemäß Beispiel 6,

5 0,10 Gew.-Teile Dibutylzinnlaurat und

0,10 Gew.-Teile 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan

werden zu einer Polyolkomponente vereinigt und mit

47,00 Gew.-Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Tri-
propylenglykol und 4,4'-Diphenylmethandisocyanat

10 (23 Gew.-% NCO) nach dem RSG-Verfahren verarbeitet.

Die Temperatur der Rohstoffe beträgt 35°C, die Temperatur
des Werkzeugs 70°C. Die Formstandzeit wird auf 20 sec
und die Taktzeit auf 60 sec eingestellt. Die Werkzeug-
oberfläche wird vor Herstellung des ersten Formteils
15 mit dem Formtrennmittel Chem Trend XMR 136²⁾ behandelt.
Bereits nach 3 Entformungen wurde die Aufreißkraft so
hoch, daß weitere Formteile nur unter starker Deforma-
tion aus dem Werkzeug entnommen werden konnten.

2) Chem-Trend International

20 3205 E. Grand River
Howell, Michigan 48843/USA

Beispiel 10 (erfindungsgemäß)

76,10 Gew.-Teile eines Polyethers der OH-Zahl 28 gemäß
Beispiel 6,

16,70 Gew.-Teile der Diaminmischung gemäß Beispiel 6,

5 0,10 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat

0,10 Gew.-Teile 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und

7,00 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen Trennmittels
gemäß Beispiel 2

10 werden zu einer Polyolkomponente vereinigt und mit
42,3 Gew.-Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Tri-
propylenglykol und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
(23 % NCO) nach dem RSG-Verfahren verarbeitet.

15 Die Verarbeitungsbedingungen werden wie in Beispiel 9
gewählt. Es konnten mühelos 30 Entformungen ohne
Deformation der Formteile durchgeführt werden.

Beispiel 11 (Vergleich)

76,10 Gew.-Teile eines Polyethers der OH-Zahl 28 gemäß
Beispiel 6,

16,70 Gew.-Teile des Diamingemisches gemäß Beispiel 6,

20 0,10 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat,

0,10 Gew.-Teile 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und

7,00 Gew.-Teile des Esters aus Beispiel 8

werden zu einer Polyolkomponente vereinigt und mit
56,00 Gew.-Teilen eines Umsetzungsproduktes aus Tri-
propylenglykol und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
(23 Gew.-% NCO) nach dem RSG-Verfahren verarbeitet.

5 Die Verarbeitungsbedingungen werden wie in Beispiel 9
gewählt. Es können nur 5 Entformungen durchgeführt
werden, weitere Formteile werden stark deformiert.

Beispiel 12

77,0 Gew.-Teile des Polyethers der OH-Zahl 28, gemäß
10 Beispiel 6,

23,0 Gew.-Teile der Diaminmischung gemäß Beispiel 6,

0,1 Gew.-Teile Dibutylzinndilaurat,

0,1 Gew.-Teile 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und

7,5 Gew.-Teile des erfindungsgemäßen Trennmittels gemäß
15 Beispiel 4

werden zu einer Polyolkomponente vereinigt und mit

53,0 Gew.-Teilen des Polyisocyanat gemäß Beispiel 6
nach dem RSG-Verfahren verarbeitet.

Die Verarbeitungsbedingungen werden wie in Beispiel 6
20 gewählt.

Le A 23 329

Es können mühelos 20 Formteile entformt werden, ohne daß sich auf der Werkzeugoberfläche eine störende Schicht aufbaut.

Beispiel 13

77,00 Gew.-Tie. eines Polyethers der OH-Zahl 28, der durch
Addition von Propylenoxid und anschließende Addition
von Ethylenoxid an Trimethylolpropan erhalten wurde
5 (Gewichtsverhältnis PO:EO = 83 : 17)

2,00 Gew.-Tie. eines Polyethers der OH-Zahl 630, der durch
Addition von Propylenoxid an Ethylendiamin erhalten
wurde

21,00 Gew.-Tie. des Diamingemisches gemäß Beispiel 6

10 0,10 Gew.-Tie. Dibutylzinnflaurat

0,10 Gew.-Tie. 1,4-Diazabicyclo-(2.2.2)-octan und eine Lösung

von 1,5 Gew.-Tie. Zinkstearat in 7,0 Gew.-Tie. des inneren Trenn-
mittels gemäß Beispiel 2 werden zu einer Polyolkomponente
vereinigt und mit 53 Gew.-Tie. des Polyisocyanats aus Beispiel 6

15 nach dem RSG-Verfahren verarbeitet.

Die Temperatur der Rohstoffe beträgt 35°C, die Temperatur des
Werkzeugs 60°C. Die Formstandzeit wird auf 20 sec. und die Takt-
zeit auf 60 sec. eingestellt. Die Werkzeugoberfläche wird vor
Herstellung des ersten Formteils mit einem handelsüblichen
20 Trennmittel (Frekote^(R) X 5, Hersteller Frekote Inc.¹⁾) behandelt.

Es können mühelos mehr als 50 Formteile entformt werden, der
Aufbau einer störenden Schicht auf der Werkzeugoberfläche wird
nicht beobachtet.

1)

Frekote Inc., 170 W Spanish River Blvd.
Boca Raton, FL 33431/USA

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls mikrozellularen, elastomeren Formkörpern einer mittleren Dichte von 0,8 bis 1,4 g/cm³ und einer geschlossenen Oberflächenschicht mit selbsttrennenden Eigenschaften durch Umsetzung in geschlossenen Formen eines Reaktionsgemisches aus
 - a) organischen Polyisocyanaten und
 - b) Lösungen von
 - 10 b1) Kettenverlängerungsmitteln, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400, (ii) aromatischen Diaminen des Molekulargewichtsbereichs 108 bis 400 und (iii) beliebigen Gemischen der unter (i) und (ii) genannten Verbindungen, in
 - 15 b2) Polyhydroxylverbindungen eines mittleren Molekulargewichts von 1800 bis 12000 und einer mittleren Hydroxylfunktionalität von 2 bis 3, wobei als Komponente b2) auch Gemische verschiedener Polyhydroxylverbindungen zum Einsatz gelangen können, in denen einzelne Komponenten ein über 400 und unter 1800 liegendes Molekulargewicht und/oder eine über 3 liegende Hydroxylfunktionalität aufweisen können,

unter Mitverwendung von

c) Katalysatoren für die Isocyanat-Polyadditionsreaktion,

d) inneren Formtrennmitteln

5 und gegebenenfalls

e) weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen,

dadurch gekennzeichnet, daß man als innere Trennmittel d) Estergruppen aufweisende Kondensationsprodukte eines osmometrisch bestimmmbaren mittleren Molekulargewichts von 900 bis 4500, einer Säurezahl von unter 5 und einer Hydroxylzahl von 12,5 bis 125 aus 3 bis 15 Mol Rizinolsäure und einem Mol eines ein- oder mehrwertigen Alkohols des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 400 oder insgesamt 10 einem Mol eines Gemisches mehrerer derartiger Alkohole in einer Menge von 0,3 bis 30 Gew.-% 15 der Kondensationsprodukte, bezogen auf die Gesamtmenge des Reaktionsgemisches, verwendet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, 20 daß man als Komponente d) Estergruppen aufweisende Umsetzungsprodukte der Rizinolsäure mit gegebenenfalls Ethergruppen aufweisenden Alkandiolen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 400 verwendet.

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE															
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLAUSURART UND DER ANMELDEDATUM MIT C. 4:												
X	US-A-4 254 228 (H. KLEIMANN et al.) * Anspruch 1; Seite 8, Zeile 63 - Seite 9, Zeile 24 *	1,2	C 08 G 18/66 B 29 C 33/62 C 08 J 9/00 C 08 K 5/10												
X	US-A-3 356 621 (H.S. HOPKINS et al.) * Anspruch 1; Spalte 1, Zeilen 53-66 *	1													
A	US-A-3 037 947 (H. ELKIN) * Ansprüche 1,3,4 *	1,2													
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int Cl 4)												
			C 08 G B 29 C C 08 K C 08 J												
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchenort DEN HAAG</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche 05-02-1986</td> <td style="width: 34%;">Prüfer VAN PUYMBROECK M.A.</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN </td> </tr> <tr> <td colspan="3"> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze </td> </tr> <tr> <td colspan="3"> E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument </td> </tr> </table>				Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 05-02-1986	Prüfer VAN PUYMBROECK M.A.	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 05-02-1986	Prüfer VAN PUYMBROECK M.A.													
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN															
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze															
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument															